

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002182400 A**

(43) Date of publication of application: **26.06.02**

(51) Int. Cl

**G03F 7/32  
B41C 1/055  
B41N 1/14  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
G03F 7/11**

(21) Application number: **2000378507**

(22) Date of filing: **13.12.00**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **ODA AKIHISA  
TAKAMIYA SHUICHI  
MIYAKE HIDEO  
MITSUMOTO TOMOYOSHI**

(54) PLATE MAKING METHOD FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plate making method for a positive type planographic printing plate for an IR laser for direct plate making excellent in development latitude in image formation, suppressing the occurrence of a defect due to a flaw in an image area and capable of forming a good image.

SOLUTION: An original plate of a positive type

planographic printing plate obtained by successively stacking an underlayer containing a water-insoluble and alkali-soluble resin and a heat sensitive layer containing a water-insoluble and alkali-soluble resin and an IR absorbing dye and having solubility in an alkaline aqueous solution increased by heating on a hydrophilic base is imagewise exposed and developed with an alkali developing solution containing an organic compound having buffer action and a base as principal components.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182400

(P2002-182400A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テマコード(参考)       |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 03 F 7/32               |       | G 03 F 7/32  | 2 H 0 2 5       |
| B 41 C 1/055              | 5 0 1 | B 41 C 1/055 | 5 0 1 2 H 0 8 4 |
| B 41 N 1/14               |       | B 41 N 1/14  | 2 H 0 9 6       |
| G 03 F 7/00               | 5 0 3 | G 03 F 7/00  | 5 0 3 2 H 1 1 4 |
| 7/004                     | 5 0 5 | 7/004        | 5 0 5           |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-378507(P2000-378507)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成12年12月13日 (2000.12.13)

(72) 発明者 小田 晃央

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72) 発明者 高宮 周一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 画像形成時の現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因す欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得るダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その後、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その後、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像する平版印刷版の製版方法。

【請求項2】 前記感熱層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項3】 前記下層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてアクリル樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のディジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版の製版方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易入手できる様になっている。コンピュータ等のディジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とし、IR染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剩や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によっても、微細な傷が生じるなど、表面状態が変動しやすいが、このような微細な傷やわずかな表面変動が生じた場合にも、溶解性が向上してしまい、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着色不良を引き起こすという問題があった。

【0004】このような問題は、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印

刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。これに対し、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、耐傷性に劣る、現像前の状態が不安定なものとなるといった問題を抱えている。

【0005】これらの点を改善する手段として、特開平10-250255号公報には、重層構成の感熱層が提案されている。しかしながらそれらは、実質的に溶解性の変化を画像形成のキープロセスに用いているものではなく、上層をアブレーションさせることにより現像液の浸透性を変化させる機能を利用するものであり、アブレーションに起因する様々な弊害を生じる。更に、特開平10-223935号公報では、最上層及び下層にノボラック樹脂を用いた記録層が開示されているが、シリケート系現像液に対する浸透性、溶解性の変化を利用しているものの、本発明者らが実施例の追試を行って検討したところ、シリケート系現像液では期待される性能を發揮できないことがわかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得るダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版の製版方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂を含有する下層と赤外線吸収染料を含有する感熱層とを設けた平版印刷版原版を用い、非シリケート現像液で現像することで、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の平版印刷版の製版方法は、親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その後、緩衝作用

3  
を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像することを特徴とする。本発明の方法に適用される平版印刷版原版としては、感熱層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有すること、及び、下層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてアクリル樹脂を含有すること、が好ましい態様である。

【0009】本発明のポジ型平版印刷版の製版方法により、記録感度、現像ラチチュード、傷に対する画像部の耐性が優れる理由は以下のようであると考えられる。現像時に、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液、即ち、実質的にシリケートを含まない現像液で現像することで、感熱層に作用する主剤として、一般的に知られている無機物質であるシリケートと異なる、後述する具体例に挙げられているような有機化合物の塩が用いられる。未露光部においては、上部に位置する感熱層を構成する成分と現像液中の有機化合物の塩が主に水素結合などの相互作用を形成することにより、現像液に対して溶解抑制の効果を発現し、高活性の現像液に対しての耐現像性が向上すると共に、表面に形成されたわずかな傷によるダメージをも該溶解抑制効果により防止することが可能となる。一方、露光部においては、上記の相互作用は発現せず、現像液に対して十分な溶解性を示し、上記のような溶解抑制効果は期待されない。通常の一層構造の感熱層の場合には、露光部の支持体に近い部分において、支持体への熱拡散により溶解抑制作用の解除が十分に行われず、溶解性が表面近傍に比較して低くなり、先の現像主剤の相互作用による溶解性抑制の影響を受けやすくなり、現像不良の原因ともなる。しかしながら、本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版では、上部に位置する感熱層及び下層において、それぞれの層の溶解性や現像主剤との相互作用の自由度が広がり、容易に制御することができる。このため、露光部の現像性は低下させず、未露光部における溶解抑制効果による現像ラチチュード、耐キズ性の向上効果を達成することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版は2層構造のポジ型感熱層を有し、上部に位置する感熱層には赤外線吸収染料を含有する。以下に、本発明の平版印刷版原版の感熱層について説明する。

【0011】以下、本発明におけるポジ型感熱層は、積層構造を有し、表面（露光面）に近い位置に設けられている感熱層と、支持体に近い側に設けられているアルカリ可溶性樹脂を含有する下層とを有することを特徴とする。これらの層には、いずれも水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有し、且つ、上部に位置する感熱層には赤外線吸収染料を含有することを要する。以下、本発明の製版方法が適用される平版印刷版原版の各構成成分につ

いて説明する。

【0012】[アルカリ可溶性高分子]本発明において、感熱層及び下層に使用される水不溶性且つアルカリ可溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。本発明の下層、及び感熱層に使用されるアルカリ可溶性高分子は、従来公知のものであれば特に制限はないが、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、（3）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0013】（1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やビロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0014】フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-

-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合体を併用してもよい。

【0015】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO<sub>2</sub>-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

【0016】(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0017】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0018】更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0019】本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド

基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0020】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共に重合させるモノマー成分としては、下記(m1)~(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0021】(m5)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロビルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7)スチレン、α-メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロビルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルビロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-ブロビオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0022】アルカリ水可溶性高分子化合物としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0023】また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合体が挙げられる。

【0024】アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合法としては、従来知られている、グラフト共重合法、プロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0025】本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホニアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0026】下層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、アクリル樹脂が、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液に対して下層の溶解性を良好に保持し得るため、現像時の画像形成の観点から好ましい。さらに、このアクリル樹脂としてスルホニアミド基を有するものが特に好ましい。また、感熱層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、未露光部

では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点、及び、本発明に用いる非シリケート現像液に対して、未露光部、露光部の現像製の差が大きい点から、画像形成性が向上するため、フェノール性水酸基を有する樹脂が望ましい。更に好ましくはノボラック樹脂である。

【0027】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、前記感熱層全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30重量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0028】〔赤外線吸収染料〕本発明において、感熱層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

【0029】本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ビラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチנן染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザーでの利用に適する点で特に好ましい。

【0030】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチナン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0031】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同

59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペントメチチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているビリリウム化合物等が、市販品としては、エボリン社製のE poli ght III-178、E poli ght III-130、E poli ght III-125等が、特に好ましく用いられる。また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0032】これらの赤外線吸収染料は、感熱層のみならず、下層にも添加することができる。下層に赤外線吸収染料を添加することで下層も感熱層として機能させることができ。下層に赤外線吸収染料を添加する場合には、上部の感熱層におけるのと互いに同じ物を用いてもよく、また異なる物を用いててもよい。また、これらの赤外線吸収染料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、感熱層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料と前記アルカリ可溶性樹脂とは同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。添加量としては、印刷版材料全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～10重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を超えると感熱層の均一性が失われ、感熱層の耐久性が悪くなる。

【0033】【その他の成分】前記ポジ型感熱層又は下層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。添加剤は下層のみに含有させてよいし、感熱層のみに含有させてよい。更に、両方の層に含有させてよい。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【0034】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載

のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0035】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びバラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0036】好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物

を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化するとの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ボリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0037】さらにナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なo-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

【0038】o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは層を形成する全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0039】o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。本発明の添加剤とアルカリ可溶性高分子とは、同一層へ含有せることが好ましい。

【0040】また、画像のディスクリミネーションの強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318明細書に記載されているよう

な、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート单量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する感熱層に含有されることである。添加量としては、感熱層材料中に占める割合が0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。

【0041】本発明における印刷版材料中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げることが出来る。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する感熱層に含有させることである。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.1～10重量%。より好ましくは0.5～5重量%である。

【0042】また、本発明における下層或いは感熱層中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.05～5重量%。より好ましくは0.1～3重量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

【0043】また、本発明においては、下層或いは感熱層の溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平11-119418公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、それぞれ層を構成する材料中に占める割合が0.05～20重量%。より好ましくは0.5～10重量%である。

【0044】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシー△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-

エトキシフェノール、2, 4, 4' - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4" - トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4" - テトラヒドロキシ - 3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p - トルイル酸、3, 4 - ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n - ウンデカン酸、アスクロビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0. 05 ~ 20重量%が好ましく、より好ましくは0. 1 ~ 15重量%、特に好ましくは0. 1 ~ 10重量%である。

【0045】また、本発明に係る下層或いは感熱層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2 - アルキル - N - カルボキシエチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN - テトラデシル - N, N - ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」:第一工業(株)製)等が挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tego社製、Tego G 1 i de l 0 0 等のポリアルキレンオキシド変性シリコンを挙げることが出来る。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の塗布液材料中に占める割合は、0. 05 ~ 15重量%が好ましく、より好ましくは0. 1 ~

5重量%である。

【0046】本発明における下層或いは感熱層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るために焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸ハログニアードと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物があり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0047】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0. 01 ~ 10重量%、好ましくは0. 1 ~ 3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリプチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリプチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0048】本発明の方法が適用される平版印刷版原版の感熱層、下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパンノール、エチレングリコール

モノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパンオール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-ブロビルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヤープチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。また、塗布に用いる溶剤としては、感熱層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、下層を塗布した後、それに隣接して上層である感熱層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させうる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な單一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり、好ましくない。このため、上部の感熱層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高分子に対する貧溶剤であることが望ましい。各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感熱層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感熱層は0.05～1.0g/m<sup>2</sup>であり、下層は0.3～3.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。感熱層が0.05g/m<sup>2</sup>未満である場合には、画像形成性が低下し、1.0g/m<sup>2</sup>を超えると感度が低下する可能で入がでてくる。また、下層の塗布量は上記の範囲を外れると少なすぎる場合も、多すぎる場合にも画像形成性が低下する傾向がある。また、前記の2層の合計で0.5～3.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、塗布量が0.5g/m<sup>2</sup>未満であると被膜特性が低下し、3.0g/m<sup>2</sup>を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0049】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明における感熱層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、下層あるいは感熱層全固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0050】【支持体】本発明に使用される平版印刷版原版の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸

度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。  
 【0051】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えれば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えれば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスチ研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、磷酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。そ

れらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0052】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70°C、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>よりも少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0053】本発明に適用される平版印刷版原版は、支持体上に少なくともポジ型感熱層と下層の2層を積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0054】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸

着させ、その後水などによって洗净、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90°C、好ましくは25～50°Cであり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>よりも大きくても同様である。

【0055】上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、本発明に係る製版方法に従つて画像様に露光され、その後、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーカー等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギー光（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0056】本発明の方法において平版印刷版原版の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることを要する。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。本発明の画像形成方法において、前記平版印刷版原版の現像工程に、このような非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果は発現され、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。

【0057】本発明の製版方法に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平8-220775号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類

(特に一般式(I)又は(II)で表されるもの)、オキシム類(特に一般式(III)で表されるもの)、フェノール類(特に一般式(IV)で表されるもの)及びフッ素化アルコール類(特に一般式(V)で表されるもの)等が挙げられる。一般式(I)～(V)で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式(I)又は(II)で表される糖類、一般式(V)で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式(I)又は(II)で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が含まれる。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

【0058】前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D,L-アラビット、リビット、キシリット、D,L-ソルビット、D,L-アンニット、D,L-イジット、D,L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)等も好適に挙げができる。

【0059】上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

【0060】前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロバノールアミン、ジイソプロバノールアミ

シ、エチレンイミン、エチレンジアミン、ビリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げができる。これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0061】なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0062】更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0063】上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有する rinsing 液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0064】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0065】本発明に係る平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はrinse及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要的画像部(例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など)がある場合には、その不必要的画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載

されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

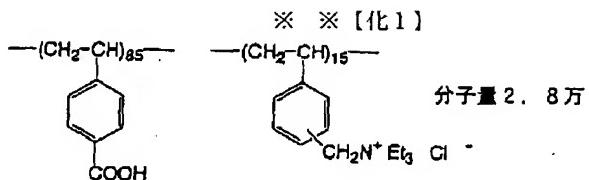
【0066】以上のようにして本発明の製版方法により得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたパット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0067】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、\*

## 〔下塗り液〕

- ・下記化合物
- ・メタノール
- ・水

## 【0070】



【0071】〔感熱層の形成〕得られた基板に以下の下層用塗布液を塗布量が0.85g/m<sup>2</sup>になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度で50秒間乾燥し、その後、感熱層用塗布★

## 〔下層用塗布液〕

- ・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル  
(36/34/30:重量平均分子量50000) 1.896g
- ・クレゾールノボラック(m/p=6/4 重量平均分子量4500、残存モノマー0.8wt%) 0.237g

\* 180~300°Cの範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0068】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

## 【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

## 〔感熱性平版印刷版原版の作製〕

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45°Cの25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30°Cで10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80°Cで15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

23

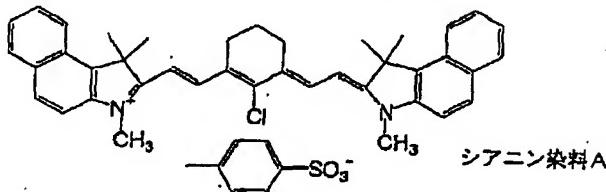
- ・シアニン染料A(下記構造)
- ・4, 4'-ビズヒドロキシフェニルスルホン
- ・無水テトラヒドロフル酸
- ・p-トルエンスルホン酸
- ・エチルバイオレットの対イオンを  
6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、  
大日本インキ工業(株)社製)
- ・メチルエチルケトン
- ・1-メトキシ-2-プロパノール
- ・アーブチロラクトン

24

- |          |
|----------|
| 0. 109 g |
| 0. 063 g |
| 0. 190 g |
| 0. 008 g |
| 0. 05 g  |
| 0. 035 g |
| 26. 6 g  |
| 13. 6 g  |
| 13. 8 g  |

【0073】

\* \* 【化2】



【0074】

〔感熱層用塗布液〕

- ・m, p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量  
4500、未反応クレゾール0.8重量%含有) 0.237 g
- ・シアニン染料A(上記構造) 0.047 g
- ・ステアリン酸ドデシル 0.060 g
- ・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン  
ヘキサフルオロホスフェート 0.030 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、  
大日本インキ化学工業(株)製) 0.110 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックMCF-312(30%)、  
大日本インキ工業(株)社製) 0.120 g
- ・メチルエチルケトン 15.1 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

【0075】(実施例1)得られた平版印刷版原版1に対して、現像に際し、下記組成の非シリケート現像液(現像液1)を用いて、以下に示すような耐キズ性試験及び現像ラチチュードの評価を行った。

〔現像液1(非シリケート現像液)〕非還元糖と塩基とを組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)よりなるカリウム塩4.5%水溶液1リットルに、両性界面活性剤バイオニンC-158G(竹本油脂(株)製)20gと消泡剤オルフィンAK-02(日信化学(株)製)2.0gを添加して濃縮液を作製した。この濃縮液を水で9倍に希釈したものを現像液1とした。この現像液1の電導度は4.5mS/cmである。

【0076】(比較例1)得られた平版印刷版原版1に対して、現像に際し、下記組成のシリケート現像液(現像液2)用いた他は実施例1と同様にして、耐キズ性試験及び現像ラチチュードの評価を行った。

〔現像液2(シリケート現像液)〕酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)及び酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)の混合比(SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O,

O)が1.1のケイ酸カリウム3.6%水溶液1リットルを濃縮液として作製した。この濃縮液を水で9倍に希釈したものを現像液2とした。この現像液2の電導度は4.5mS/cmである。

【0077】[平版印刷版原版の評価]

〔耐キズ性テスト〕得られた平版印刷版原版1をロータリー・アブレーション・テスター(TOYO SEIKI社製)を用い、250gの加重下、アブレーザーフェルトCS5で20回摩擦した。その後、実施例1に示した組成の非シリケート現像液及び比較例1に示したシリケート現像液を仕込んだ富士写真フィルム(株)製PSプロセッサー900Hを用い、液温30度、現像時間12秒にて現像した。このときの現像液のいずれも電導度は4.5mS/cmであった。耐キズ性の評価を行ったところ、実施例1の方法により処理された平版印刷版では、摩擦した部分の感光膜の光学濃度が全く変化しなかったが、比較例1の方法により処理された平版印刷版では、摩擦した部分の感光膜の光学濃度低下が目視で観測さ

れ、本発明の方法によるものは、良好な耐キズ性を示した。

【0078】〔現像ラチチュードの評価〕得られた平版印刷版原版1をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9W、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版1を、実施例1に示した組成の非シリケート現像液1及び比較例1に示したシリケート現像液2のそれぞれの希釈率を変えたものを仕込んだ富士写真フィルム(株)製PSプロセッサー900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時、現像不良の感熱層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導度を測定したところ、いずれの現像液においても、現像下限の現像液電導度は39mS/cmであった。次に、限界現像液活性度を測定し、高い活性の現像液に画\*

\*像部が溶出されなかつたものを現像ラチチュードに優れると評価した。その結果、実施例1の方法における限界現像液活性度は、55mS/cmであり、比較例1の方法における限界現像液活性度は51mS/cmであった。このことから、本発明の平版印刷版の製版方法では、耐キズ性に優れ、良好な現像ラチチュードを示す平版印刷版が容易に得られることがわかる。一方、同じ平版印刷版原版に対し、シリケート現像液を用いて現像を行なった比較例1は傷が付きやすく、現像ラチチュードが狭く、実用に適さないことがわかった。

【0079】  
【発明の効果】本発明によれば、感熱層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を効率よく製版し、画像形成時の現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、良好な画像が形成された平版印刷版を得ることができる。

#### フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
G 0 3 F 7/038  
7/11 5 0 3

(72)発明者 三宅 秀夫  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(72)発明者 光本 知由  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

F I テーマコード(参考)  
G 0 3 F 7/038  
7/11 5 0 3

F ターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC08 AD03 BE00  
BE07 BE10 BG00 CB28 CC13  
DA33 DA36 DA40 FA16 FA17  
2H084 AA13 AA40 BB02 BB04 CC05  
2H096 AA06 BA11 CA03 CA05 EA04  
EA23 GA08 GA10  
2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10  
DA52 DA59 EA01 EA02 EA06  
FA15 FA16